

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : **08-165367**

(43) Date of publication of application : **25.06.1996**

(51) Int.Cl.

C08J 7/04

C08J 7/00

G03C 1/76

G03C 1/795

G03C 1/91

G03C 1/93

(21) Application number : **06-313321**

(71) Applicant : **KONICA CORP**

(22) Date of filing : **16.12.1994**

(72) Inventor : **NAKAJIMA AKIHISA
NAGAYASU KOICHI**

(54) PHOTOGRAPHIC MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a photographic material excellent in the color tone of a silver image and adhesion under high humidity conditions before development by providing an undercoating layer formed from a peroxide-containing composition and a photosensitive layer in order on a base composed mainly of a syndiotactic polystyrene.

CONSTITUTION: This material is obtained by providing an undercoating layer formed from a peroxide-containing composition and a photosensitive layer in order on a base composed mainly of a syndiotactic polystyrene. Hydrogen peroxide is desirable as the peroxide. It is more desirable that the base contains a toning agent. Further, it is more desirable to provide a photosensitive layer on a base which has an undercoating layer and is obtained by forming a layer of an undercoating composition on an unstretched or uniaxially stretched base composition, followed by stretching and thermal setting.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-165367

(43)公開日 平成8年(1996)6月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J	7/04	C E T G		
	7/00	3 0 1		
G 0 3 C	1/76			
	1/795			
	1/91			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-313321	(71)出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22)出願日	平成6年(1994)12月16日	(72)発明者	中島 彰久 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
		(72)発明者	永安 浩一 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54)【発明の名称】 写真感光材料

(57)【要約】

【目的】 シンジオタクチックポリスチレンを写真用支持体として用い、接着性を付与するにあつたって、環境に配慮して溶剤を用いず、支持体の回収再利用が可能で、かつ銀画像の色調も満足し得る下引方法を提供する。

【構成】 シンジオタクチックポリスチレンを主成分とする支持体上に、過酸化物を有する組成物にて形成された下引層及び感光性層をこの順に有する写真感光材料、該下引層組成物の0.1~30重量%が過酸化物であることと、過酸化物が過酸化水素であること、支持体が色調剤を含有すること、支持体組成物層上に、下引層組成物からなる層を形成した後に延伸及び熱固定を行った、下引層を有する支持体上に感光性層を有すること、及び、下引層組成物がアクリル系、ポリエステル系及びウレタン系から選ばれる少なくとも1種のポリマーラテックスを含有すること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シンジオタクチックポリスチレンを主成分とする支持体上に、過酸化物を有する組成物にて形成された下引層及び感光性層をこの順に有することを特徴とする写真感光材料。

【請求項2】 過酸化物が過酸化水素であることを特徴とする請求項1に記載の写真感光材料。

【請求項3】 支持体が色調剤を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の写真感光材料。

【請求項4】 未延伸もしくは一軸延伸した支持体組成物層上に下引層組成物からなる層を形成した後にさらに延伸及び熱固定を行った、下引層を有する支持体上に感光性層を有することを特徴とする請求項1, 2又は3に記載の写真感光材料。

【請求項5】 該下引層組成物がアクリル系、ポリエステル系及びウレタン系から選ばれる少なくとも1種のポリマーラテックスを含有することを特徴とする請求項1, 2, 3又は4に記載の写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は写真感光材料に関し、詳しくは銀画像の色調及び現像処理前の高湿での接着性に優れた写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 レントゲン写真の様な銀画像を直接観察する用途のハロゲン化銀写真感光材料では、形成される銀画像の色調は極めて重要であり、変色或いは着色汚染があると観察者に不快な印象を与えるために、クリアード純黒色調の銀画像を安定して得られることが強く望まれる。

【0003】 ところで、省銀及び高画質を目的として近年多用されている平板状ハロゲン化銀乳剤は、得られる銀画像の色調が温黒色調になる傾向があるために、その補色である色素が色調剤として感光材料に添加併用される。色調剤はハロゲン化銀乳剤層に添加される場合と、ハロゲン化銀乳剤層と支持体との間の層に添加される場合があり、色調剤としてはある種のメルカブト化合物等が知られている。又、特開昭61-285445号、同62-276539号等には、特定のカバリングパワーを有するハロゲン化銀乳剤に特定の染料を色調剤として用いることが、特願平1-139607号、同1-139607号には特定のアントラキノン系染料等を乳化分散して用いることが記載されている。しかしながらこれらの方法は、写真性能に影響を与える場合があり、実用上の問題を残すものである。

【0004】 よって、写真構成層の支持体の色調により銀画像の色調をコントロールすることが検討されている。

【0005】 さて、特開平3-131843号では、主鎖の主たる連鎖がラセモ連鎖である、所謂シンジオタクチックポリスチレン（以下、「SPS」とも言う。）を写真用支

持体として用いることが提案されている。これは、従来のポリスチレンの軽く、吸水性が少なく、透明であるというメリットに加えて、熱を加えても寸度安定性に優れるというメリットを有する優れた支持体である。ところが、結晶性が高く表面が疎水性であるために、表面加工により接着性を付与するのがポリエステルより困難であるという欠点がある。

【0006】 一方、常用される写真用支持体も、化学構造的に活性な官能基を有していない鎖状高分子からなるために、表面が疎水性であって、親水性の写真構成層を設けるに当たって、接着性が十分とは言い難い。

【0007】 この接着性を改良するために提案されている方法として、ポリエステル系支持体では、支持体と親水性写真構成層との両方に親和性を有する、カルボン酸成分を含むビニリデン系共重合体、スチレン系モノマーをゼラチンにグラフトさせた共重合体又はブタジエン系ゴム状ポリマーを、ハロゲン系溶剤、ジオキサン、アセトン等の溶剤に溶解して、さらに支持体を膨潤し得るケレゾール、クロロフェノール又はレゾルシン等の有機溶剤を加えた組成物を下引層として支持体に塗設するものや、特開昭47-19824号に記載の、過酸化水素水の湿潤下に紫外線処理を施して乾燥した後、支持体を膨潤し得る有機溶剤を含有する親水性コロイド層を設け、その上に写真構成層を設けるもの等がある。

【0008】 これらの下引層は、支持体と界面で互いに混入しあうが、シンジオタクチックポリスチレンは、耐薬品性に優れるため、界面での混入を起こす良い溶媒がない。又、有機溶剤を用いた場合揮発させるため、溶剤回収装置を必要とし、回収した溶剤も混合系は再利用が難しく焼却せざるを得ない。そこでポリエステル支持体では薬品処理、機械的粗面化処理、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理等を施して、支持体表面の表面張力を50dyn/cm以上として、水分散系の疎水性高分子を用いた下引層、即ち支持体と親和性のある疎水性高分子化合物層を下引第1層とし、写真構成層と親和性のある親水性高分子化合物層を第2層として設けることが、現在では一般的に採用されている。又、下引第1層にはラテックスを用いて、通常ポリエステルである写真用支持体と接着させている。

【0009】 ラテックスとしては、塩化ビニリデンや塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン、ブタジエンやイソブレン等のゴム状オレフィン、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基含有オレフィン、等のモノマーから得られる共重合体、ポリエチレンイミン、ポリウレタン、ポリアミド、グラフト化ゼラチン等の合成ポリマー等が検討されている。

【0010】 この中でも塩化ビニリデン成分が入ると接着性は向上し、親水性コロイド層との接着性もよく、支持体のバリア層としての機能があり寸度安定性にも寄与

することが知られている。

【0011】しながら、シンジオタクチックポリスチレンに上述の水分散系のラテックス下引を採用しても接着性に欠ける場合があり、さらにまた塩化ビニリデン系ラテックス下引層を設けた場合、その接着性故に支持体の再利用には不利であり、再利用するために、バージンチップに混合して用いて作成した支持体は、塩化ビニリデンに起因する塩酸成分が混入して黄色が強く、写真用支持体としての色調にやや不満の残るものとなる。迅速処理を行うと写真構成層が剥がれてしまう等の問題を生ずる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情により為されたものであり、その目的は、シンジオタクチックポリスチレンを写真用支持体として用い、接着性を付与するにあつたって、環境に配慮して溶剤を用いず、支持体を回収再利用しても色調が良好で、かつ銀画像の色調も満足し得る下引方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、シンジオタクチックポリスチレンを主成分とする支持体上に、過酸化物を有する組成物にて形成された下引層及び感光性層をこの順に有する写真感光材料、過酸化物が過酸化水素であること、支持体が色調剤を含有すること、支持体組成物層上に、下引層組成物からなる層を形成した後に延伸及び熱固定を行った、下引層を有する支持体上に感光性層を有すること、及び、下引層組成物がアクリル系、ポリエステル系及びウレタン系から選ばれる少なくとも1種のポリマーラテックスを含有すること、によって達成される。

【0014】以下、本発明を詳述する。

【0015】本発明において、シンジオタクチックポリスチレンを主成分とするとは、主鎖の主たる連鎖が、ラセモ連鎖であるスチレン系重合体あるいは、それを含む組成物から形成されたことを言い、スチレンの単独重合体であれば、特開昭62-117708号記載の方法で重合することが可能であり、またその他の重合体については、特開平1-46912号、同1-178505号等に記載された方法により重合することにより得ることができる。

【0016】本発明において、ラセモ連鎖の連鎖全体に対する比率は、2連鎖で85%以上、3連鎖で75%以上、5連鎖で50%以上であることが好ましい。主鎖の連鎖は、¹³C-NMRを用いての、ベンゼン環の1位の炭素の測定により定量することが一般的でかつ精度に優れる。

【0017】シンジオタクチックポリスチレン系組成物を構成する重合体は、具体的なモノマーとしてスチレン、アルキルスチレン、ハロゲン化アルキルスチレン、アルコキシスチレン、ビニル安息香酸エステル等を主成分とする重合体である。

【0018】シンジオタクチック構造を有するポリスチ

レン系樹脂は、上記のような原料モノマーを、重合用の触媒として、特開平5-320448号、4頁～10頁に記載の（イ）（a）遷移金属化合物及び（b）アルミニオキサンを主成分とするもの、又は（ロ）（a）遷移金属化合物及び（c）遷移金属化合物と反応してイオン性錯体を形成しうる化合物を主成分とするものを用いて重合して製造することができる。

【0019】上記（a）成分の遷移金属化合物としては様々なものがあるが、好ましくは一般式（I）



【式中、M¹はTi, Zr, Cr, V, Nb, Ta又はHfを示し、R²～R^kは、それぞれ水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基；炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基；炭素数1～20のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、アセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基、ケイ素原子を含む置換基、あるいはカルボニル、酸素分子、窒素分子、ルイス塩基、鎖状不飽和炭化水素又は環状不飽和炭化水素などの配位子、シクロペントジエニル基、置換シクロペントジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基を示す。また、Kは金属の原子価を示し、通常2～5の整数を示す】で表される化合物を挙げができる。

【0020】ここで、R²～R^kの配位子は、配位子間で共有結合によってメチル架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルスタンジレン架橋などの架橋体を形成してもよい。

【0021】チタニウム化合物の具体例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、四塩化チタン、三塩化チタン、シクロペントジエニルトリメチルチタン、シクロペントジエニルトリプロピルチタン、1,2-ジメチルシクロペントジエニルトリメチルチタン、ペントメチルシクロペントジエニルトリエチルチタン、ペントメチルシクロペントジエニルトリブチルチタン、シクロペントジエニルメチルチタンジクロリド、ペントメチルシクロペントジエニルメチルチタンジクロリド、シクロペントジエニルジメチルチタンモノクロリド；シクロペントジエニルチタントリプロボキシド、シクロペントジエニルチタントリフェノキシド、ペントメチルシクロペントジエニルチタントリエトキシド、ペントメチルシクロペントジエニルチタントリフェノキシド、シクロペントジエニルチタントリクロリド、ペントメチルシクロペントジエニルチタントリクロリド、ペントメチルシクロペントジエニルメトキシチタンジクロリド、インデニルチタントリメトキシド、インデニルトリメチルチタンなどが挙げられる。

【0022】ジルコニウム化合物の具体例としては、ジ

シクロペントジエニルチタントリメチルチタンなどが挙げられる。

シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、テトラブトキシジルコニウム、四塩化ジルコニウム、テトラフェニルジルコニウム、シクロペンタジエニルジルコニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリベンジルジルコニウム、ビスインデニルジルコニウムジクロリド、ジルコニウムジベンジルジクロリド、トリプトキシジルコニウムクロリド、トリイソプロポキシジルコニウムクロリド、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドリドジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ヒドリドメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、イソブロビル(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、エチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロヘキシル(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロブチル(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウムなどか挙げられる。

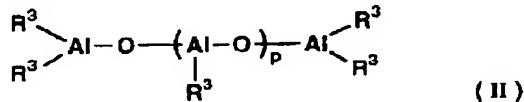
【0023】ハフニウム化合物の具体例としては、シクロペンタジエニルハフニウムトリメトキシミド、ペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリベンジルハフニウム、ハフニウムジベンジルジクロリド、四酸化ハフニウム、ジシクロペンタジエニルハフニウムジクロリドなどが挙げられる。バナジウムの具体例としては、バナジウムトリクロリド、バナジルトリクロリド、バナジウムトリアセチルアセトナート、バナジウムテトラクロリド、バナジウムトリプトキシド、バナジルジクロリド、バナジルビスマセチルアセトナート、バナジルトリアセチルアセトナート、ジベンゼンバナジウム、ジシクロペンタジエニルバナジウム、ジシクロペンタジエニルバナジウムジクロリド、シクロペンタジエニルバナジウムジクロリド、ジシクロペンタジエニルメチルバナジウムなどが挙げられる。ニオブ化合物の具体例としては、五塩化ニオブ、テトラクロロメチルニオブ、ジクロロトリメチルニオブ、ジシクロペンタジエニルニオブジクロリド、ジシクロペンタジエニルニオブトリヒドリ

ド、ペンタブトキシニオブなどが挙げられる。タンタル化合物の具体例としては、五塩化タンタル、ジクロルトリメチルタンタル、ジシクロペンタジエニルタンタルトリヒドリド、ペンタブトキシニオブなどが、クロム化合物の具体例としては、三塩化クロム、テトラブトキシクロム、テトラメチルクロム、ジシクロペンタジエニルクロム、ジベンゼンクロムなどが挙げられる。

【0024】さらに、その他の遷移金属化合物として、上記遷移金属化合物をマグネシウム化合物やケイ素化合物などの担体に担持したものを用いることができるし、上記遷移化合物を電子供与性化合物で変性したものも用いることができる。これらの遷移金属化合物の中でも特に好ましいものは、チタニウム化合物及びジルコニウム化合物である。該(イ)触媒には、上記(a)遷移金属化合物とともに(b)アルミノキサンが用いられる。このアルミノキサンは、有機アルミニウム化合物と縮合剤を接触させることにより得られるものであって、一般式(II)

【0025】

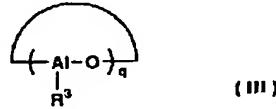
【化1】



【0026】〔式中、R³は炭素数1～20のアルキル基、好ましくはメチル基を示し、pは0～50、好ましくは5～30の数を示す。〕で表される鎖状アルミノキサンや、一般式(III)

【0027】

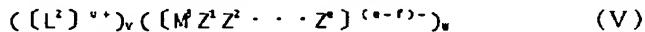
【化2】



【0028】〔式中、R³は上記と同じであり、qは2～50、好ましくは5～30の数を示す。〕で表される環状アルミノキサンなどがある。該有機アルミニウム化合物としては、例えはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムなどが挙げられるが、これらの中でトリメチルアルミニウムが好適である。また、縮合剤としては、典型的なものとして水が挙げられるが、この他にトリアルキルアルミニウムが縮合反応する任意のもの、例えは硫酸銅5水塩、無機物や有機物への吸着水など、各種のものが挙げられる。

【0029】(ロ)触媒には、上記(a)遷移金属化合物とともに、(c)遷移金属化合物と反応してイオン性錯体を形成しうる化合物が用いられる。この化合物については特に制限はないが、カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物、すなわち化合物

(c) が周期律表のIIIB族、VB族、VIB族、VIIIB族、VII族、IA族、IB族、IIA族、IIB族、IVA族及びVIIA族から選ばれる元素を含むカチオンと複数の基が周期律表のVB族、VIB族、VIIIB族、VIII族、IB族、IIB族、IIIA族、IV*

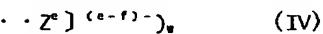


(但し、 L^1 は M^1 、 $R^2 R^3 M^2$ 、 $R^4 C$ 又は $R^5 M^3$ である)

[式中、 L^1 はルイス塩基、 M^2 及び M^3 はそれぞれ周期律表のVB族、VIB族、VIIIB族、VIII族、IB族、IIB族、IIIA族、IVA族及びV族から選ばれる元素、 M^1 及び M^3 はそれぞれ周期律表のIIIB族、IV族、V族、VIB族、VIIIB族、VIII族、IB族、IIB族、IIIA族、IVA族及びV族から選ばれる元素、 $Z^1 \sim Z^e$ はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 $Z^1 \sim Z^e$ はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。 R^1 は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^2 及び R^3 はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^4 は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^5 はテトラフェニルボルフィリン、フタロシアニンなどの大環状配位子を示す。 f は M^2 、 M^3 の原子価で1～7の整数、 e は2～8の整数、 u は $[L^1 - R^1]$ 、 $[L^1]$ のイオン価数で1～7の整数、 v は1以上の整数、 $w = (v \times u) / (e - f)$ である。]で表される化合物である。

[0030] 上記一般式(IV)、(V)の化合物の中では、 M^2 、 M^3 がホウ素であるものが好ましい。具体的には、下記のものを特に好適に使用できる。例えば、一般式(IV)の化合物としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルビリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルビリジニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルスルホニウム、テトラ(ペントアルコロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラ(ペントアルコロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラ(ペントアルコロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラ(ペントアルコロフェニル)硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラ(ペントアルコロフェニル)硼酸ジ

* A族及びVA族から選ばれる元素に結合したアニオンとかなる化合物、特にカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとかなる配位錯化合物を好適に用いることができる。例えば一般式(IV)又は(V)



メチルアニリニウム、テトラ(ペントアルコロフェニルメチル)硼酸ジメチル(p-ブロモアニリニウム)、テトラ(ペントアルコロフェニル)硼酸ビリジニウム、テトラ(ペントアルコロフェニル)硼酸(N-ベンジルビリジニウム)、テトラ(ペントアルコロフェニル)硼酸ベンジルジメチルスルホニウム、テトラ(ペントアルコロフェニル)硼酸テトラフェニルスルホニウム、テトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、ヘキサフルオロ硫酸トリエチルアンモニウムなどが挙げられる。

[0031] 一方、一般式(V)の化合物としては、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラ(ペントアル

10 オロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラ(ペントアルコロフェニル)硼酸ホルミルフェロセニウム、テトラ(ペントアルコロフェニル)硼酸リチウム、テトラ(ペントアルコロフェニル)硼酸ナトリウム、テトラ(ペントアルコロフェニル)硼酸(テトラフェニルボルフィリン鉄クロライド)、テトラ(ペントアルコロフェニル)硼酸(テトラフェニルボルフィリン亜鉛)、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀などが挙げられる。そして、一般式(IV)、(V)以外の化合物としては、例えば、トリ(ペントアルコロフェニル)硼酸、トリ[3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル]硼酸、トリフェニル硼酸なども使用することができる。

[0032] 本発明においては、上記(I)触媒又は(ロ)触媒とともに、所望により(d)成分としては有機金属化合物を併用することができる。この所望により併用される(d)有機金属化合物としては、一般式(VI)



で表される化合物が用いられる。この一般式(VI)において、 R^9 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基あるいは炭素数7～20のアラルキル基を示す。 M^e はリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、カドミニウム、アルミニウム、ホウ素、ガリウム、ケイ素あるいはスズを示す。また、 r は M^e の原子価を表す。一般式(VI)で表される化合物としては、様々なものがある。具体的には、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウムなどのアルキルリチウム化合物、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ジノルマルブチルマグネシウムなどのアルキルマグネシウム化合

物、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブロビル亜鉛、ジブチル亜鉛などのジアルキル亜鉛化合物、トリメチルガリウム、トリエチルガリウム、トリブロビルガリウムなどのアルキルガリウム化合物、トリエチルホウ素、トリブロビルホウ素、トリブチルホウ素などのアルキルホウ素化合物、テトラエチルスズ、テラブロビルスズ、テラフェニルスズなどのアルキルスズ化合物などが挙げられる。また、M⁶が、アルミニウムである場合の化合物としては、様々なものがある。具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブロビルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシリアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。

【0033】前記触媒における各成分の使用割合については特に制限はないが、該(イ)触媒においては、

(a)成分と(b)成分とのモル比が1:20~1:1000
0、好ましくは1:100~1:2000になるように両成分を用いるのがよい。一方、(ロ)触媒においては、(a)成分と(c)成分とのモル比が1:0.01~1:100、好ましくは1:1~1:10になるように両成分を用いるのがよい。この割合、(a)成分と(c)成分は予め接触させ、接触処理物を分離、洗浄して用いてもよいし、重合系内で接触させてもよい。また、(イ)触媒又は(ロ)触媒において、所望に応じて用いられる(d)成分の使用量は、該(a)成分1モルに対して、通常0~100モルの範囲で選ばれる。この(d)成分を用いることにより、重合活性の向上を図ることができるが、あまり多く用いても添加量に相当する効果は発現しない。なお、この(d)成分は、(a)成分、(c)成分あるいは(a)成分と(c)成分との接触処理物と接触させて用いてもよい。この接触は、予め接触させてもよいし、重合系内へ順次添加して接触させてもよい。また、スチレン系単量体と触媒との使用割合についてと特に制限はないが、通常スチレン系単量体/遷移金属化合物のモル比が10~10³、好ましくは10²~10³の範囲にあるように選ばれる。

【0034】本発明に係るスチレン系重合体を製造するには、まず、前記スチレン系単量体を上記触媒のいずれかの存在下に重合させる。この際、重合方法、重合条件(重合温度、重合時間)、溶媒などは適宜選定すればよい。通常は-50~200°C、好ましくは30~100°Cの温度において、1秒~10時間、好ましくは1分~6時間程度重合が行われる。また、重合方法としては、スラリー重合法、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法など、いずれも用いることができるし、連続重合、非連続重合のいずれであってもよい。ここで、溶液重合にあっては、溶媒として、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素などを

一種又は二種以上を組合せて使用することができる。この場合、単量体/溶媒(体積比)は任意に選択することができる。また、重合体の分子量制御や組成制御は、通常用いられている方法によって行えればよい。分子量制御は例えば水素、温度、モノマー濃度などで行うことができる。

【0035】本発明のS P Sフィルムの分子量には製膜される限りにおいては制限がないが、重量平均分子量で、10000~3000000であることが好ましく特には、3000

10~1500000のものが好ましい。またこの時の分子量分布(数平均分子量/重量平均分子量)は、1.5~8が好ましい。この分子量分布については、異なる分子量のものを混合することにより調整することも可能である。

【0036】また、本発明の効果を損なわない程度に、これらと共重合可能な他のモノマーを共重合することは、かまわない。

【0037】次に、シンジオタクチックポリスチレンを用いた支持体の作成方法について述べる。

【0038】後述する色調剤を含有するS P Sのマスター・チップと、S P Sのチップを良く混合し乾燥(好ましくは100~150°Cで3時間以上)した後に、溶融押出機に供給して290~350°C程度で溶融し、スリット状のT型ダイからシート状に押し出し、キャスティングロール上で静電印加しながら冷却固化して未延伸フィルムを作成する。この未延伸フィルムを逐次又は同時に2軸延伸方法により2軸延伸し、2軸配向させる。好ましくは、最初に100~130°C程度で長手方向に、次いで長手方向より高めの延伸温度の110~140°C程度で幅手方向に延伸を行い、この場合の縦横の延伸倍率を2.5~6倍とする。次に、延伸済みフィルムを170~250°C程度で熱処理する。

【0039】作成したフィルムは急冷して巻き取っても良いが、100°C~熱処理温度の間を0.1分~1500時間かけて冷却し、大きな径のコアに巻き取って、60~100°Cの間で-0.01~ -20°C/分程度の平均冷却速度で冷却することが、支持体の巻癖をつにくくするという点で好ましい。

【0040】本発明は上記シンジオタクチックポリスチレンを主成分とする支持体上に、過酸化物を有する組成物にて形成された下引層を設けることを特徴とする。この下引層は下引層を一層で行っても良いが、2層以上にするのが接着力を高め、その他の機能を付与する点でも好ましい。又、下引層を設けるに当たって、支持体表面を前述の如く処理して、水との接触角を58°以下とするのが好ましい。下引層を2層以上とする場合、過酸化物は支持体と接する層に含有せしめるのが好ましい。

【0041】過酸化物としては、水溶性でないものは水中に分散させて用いることができるが、水溶性のものが好ましい。水溶性の過酸化物としては、ビニル重合体の合成に用いる開始剤(例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム)や過酸化水素が挙げられるが、取り扱い性

を考慮すると過酸化水素が好ましい。その使用量は含有する下引層の固形分に対して0.1~30重量%程度、好ましくは1~10重量%である。

【0042】支持体と接する下引層（以下、下引第1層とも言う。）は、支持体との接着性に優れる層とすることが好ましい。

【0043】下引第1層に用いることができるポリマー・ラテックスとしては、ゴム状物質を用いてもよい。ゴム状物質は一般にビニル単量体-ジオレフィンからなり、ビニル単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、酢酸ビニル等が好ましく用いられ、ジオレフィンとしては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンが好ましく用いられる。これらの成分に加え、不飽和カルボン酸としてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸若しくはこれらのアルキルエステル、アクリレイン、メテクロレイン、アクリル酸グリシル、メタクリル酸グリシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、N-メチロールアクリラミド、N-メチロールメタクリラミド、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート等の架橋可能な成分を加えるのがよい。ジオレフィンの含有量として好ましくは10~60重量%程度である。市販されていて入手しやすいものとして、スチレン-ブタジエン、スチレン-イソブレン、スチレン-クロロブレン、メチルメタクリレート-ブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン等を挙げることができると好ましくはポリマー・ラテックスを構成するモノマーとしてスチレン及びその誘導体、メタクリル酸、アクリル酸やイタコン酸及びそれらのエステル（アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート等）、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロビルアクリレート、2-ヒドロキシプロビルメタクリレート等のヒドロキシ基含有モノマー、アクリラミド、メタクリラミド、N-メチルメタクリラミド、N-メチルアクリラミド、N-メチロールメタクリラミド、N-メチロールアクリラミド、N,N-ジメチロールアクリラミド、N-メトキシメチルアクリラミド等のアミド基含有モノマー、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノメタクリレート等のアミノ基含有モノマー、グリシルアクリレート、グリシルメタクリレート等のエポキシ基含有モノマー、アクリル酸やメタクリル酸の塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）等のカルボキシル基又はカルボン酸塩を含有するモノマー、スチレンスルホン酸やビニルスルホン酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）等のスルホン酸基又はスルホン酸塩を含有するモノマー、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸の塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）等のカルボキシル基又はカルボ

ン酸塩を含有するモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物を含有するモノマー、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられ、一種もしくは二種以上で共重合させて用いることができる。

【0044】ポリマー・ラテックスの重合方法としては、乳化重合法、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、放射線重合法等が挙げられる。

10 【0045】溶液重合法では、溶媒中で適当な濃度のモノマーの混合物（通常、溶媒に対して40重量%以下、好ましくは10~25重量%の混合物）を開始剤の存在下で約10~200°C、好ましくは30~120°Cの温度で、約0.5~48時間、好ましくは2~20時間重合を行う。開始剤としては、重合溶媒に可溶なもので、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、過酸化ジ第3ブチル等の有機溶媒系開始剤、過硫酸アンモニウム（APS）、過硫酸カリウム、2,2'-アゾビス-(2-アミノジブロバン)-ハイドロクロライド等の水溶性開始剤、又はこれらと2価の鉄塩や亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤を組み合わせたものが挙げられる。溶媒としては、モノマーの混合物を溶解するものであればよく、水、メタノール、エタノール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジオキサン若しくはこれらの混合溶媒等が挙げられる。

20 【0046】乳化重合法では、水を分散媒とし、水に対して10~50重量%のモノマーとモノマーに対して0.05~5重量%の重合開始剤、0.1~20重量%の分散剤を用い、約30~100°C、好ましくは60~90°Cで3~8時間、30 揚拌しながら重合せしめる。開始剤としては、水溶性過酸化物（過酸化カリウム、過硫酸アンモニウム等）、水溶性アゾ化合物（2,2'-アゾビス-(2-アミノジブロバン)-ハイドロクロライド等）又はこれらと2価の鉄塩や亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤を組み合わせたものが挙げられる。分散剤としてはアニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、水溶性ポリマー等が挙げられる。

【0047】得られる重合体の分子量は、通常、ポリスチレン若しくはポリエチレンオキシド換算で500~5,000,000程度、好ましくは1,000~500,000である。

40 【0048】疎水性のポリマー・ラテックスの合成法に関しては、米国特許第2,852,386号、同2,853,457号、同3,411,911号、同3,411,912号、同4,197,127号、ベルギー特許第688,882号、同691,360号、同712,823号、特公昭45-5331号、特開昭60-18540号、同51-130217号、同58-137831号、同55-50240号等に詳しく記載されている。疎水性ポリマーの平均粒径は0.005~2.0μm程度、好ましくは0.01~0.8μmである。

【0049】下引用ラテックスとして好ましく用いることができるポリエステルは、多塩基酸又はそのエステル形成性誘導体とポリオール又はそのエステル形成性誘導

体との縮重合反応により得られる実質的に線状のポリマーである。多塩基酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ビロメリット酸、ダイマー酸等が挙げられる。これらと共にマレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和多塩基酸やp-ヒドロキシ安息香酸、p-(β-ヒドロキシエトキシ)安息香酸等のヒドロキシカルボン酸を微小な割合で用いることができる。ポリオール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオベンチルグリコール、ジプロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、トリメチロールプロパン、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール等が挙げられる。

【0050】該ポリエステルに水分散性又は水溶性を付与することが好ましく、スルホン酸、ジエチレングリコール、ポリアルキレンエーテルグリコール等の導入が有効な手段である。特にスルホン酸塩を有するジカルボン酸成分（スルホン酸塩を有するジカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体）をポリエステル中の全ジカルボン酸成分に対して5～15モル%含有することが好ましい。スルホン酸塩を有するジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体としては、スルホン酸アルカリ金属塩の基を有するものが特に好ましく、4-スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、5-(4-スルホフェノキシ)イソフタル酸等のアルカリ金属塩又はそのエステル形成性誘導体が特に好ましい。これらのスルホン酸塩を有するジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体は、水溶性及び耐水性の点から全ジカルボン酸成分に対して6～10モル%程度で用いられることが好ましい。

【0051】水分散性ポリエステルは、下引層形成後の耐水性を付与するためスチレン系重合体を構成要素とする共重合体又は組成物にすることもできる。これを以下では変性と呼ぶ。

【0052】スチレン系重合体としては、スチレンの単独重合体又はアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロビルアクリレート、2-ヒドロキシプロビルメタクリレート等のヒドロキシ基含有モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド等のアミド基含有モノマー、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノメタクリレート等のアミノ基含有モノマー、

グリジルアクリレート、グリジルメタクリレート等のエポキシ基含有モノマー、アクリル酸やメタクリル酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）等のカルボキシル基又はカルボン酸塩を含有するモノマー、スチレンスルホン酸やビニルスルホン酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）等のスルホン酸基又はスルホン酸塩を含有するモノマー、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）等のカルボキシル基又はカルボン酸塩を含有するモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物を含有するモノマー、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、塩化ビニリデン等と共に重合体が挙げられる。

【0053】水分散性または水溶性ポリエステルをスチレン系重合体で変性する方法としては、水分散性または水溶性ポリエステルの末端に付加重合可能な基を導入して、スチレン系重合体のモノマーと共に重合することによりグラフト化する、スチレン系重合体の重合時にモノマーとしてカルボン酸、グリジル基若しくはアミノ基等水分散性または水溶性ポリエステルを縮重合する際に反応可能な基を有するものを導入し、グラフト化する等がある。

【0054】また水分散性または水溶性ポリエステルの存在下で水中で上記のモノマーをラジカル重合させる方法は、手軽に変性できる点で好ましい。この時に用いられる重合開始剤は、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等を用い、好ましくは過硫酸アンモニウムである。重合はソープフリーでも可能であるが、重合安定性を改良する目的で、系内に界面活性剤を乳化剤として用いることができる。変性の割合は水分散性ポリエステル：スチレン系重合体で99:1～5:95、好ましくは97:3～50:50、更には95:5～80:20である。

【0055】本発明において下引用ラテックスとして好ましく用いることができるポリウレタンは、グリコール成分とジイソシアネート成分の重付加物である。グリコール成分としては、 $\text{HO}(-\text{CH}_2-)_n-\text{OH}$ ($n = 2 \sim 10$) で表されるもの、ジエチレングリコール、p-キシリレングリコール、ビナコール、プロピレングリコール、ヒドロベンゾイン、ベンゾビナコール、シクロベンタン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、ビス(4-オキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-オキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-オキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-オキシフェニル)イソブタン、1,1-ビス(4-オキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-オキシフェニル)ブロバン及び1,1-ビス(4-オキシフェニル)ブタンの炭酸エステルのグリコール類等の単独、若しくはポリエステルの酸成分（テレフタル

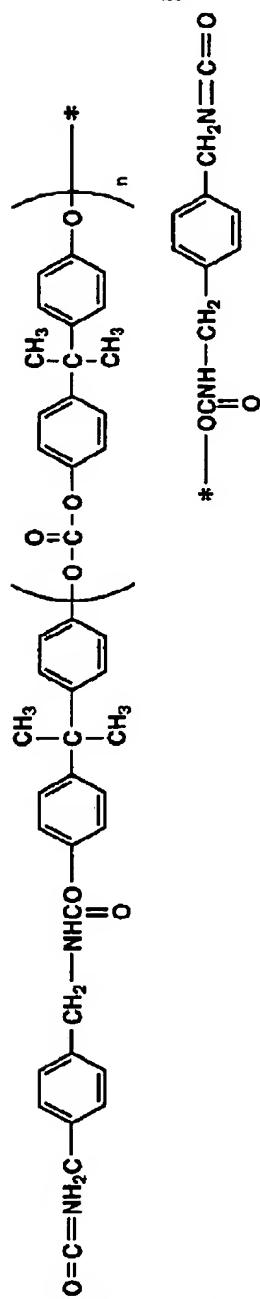
酸、イソフタル酸、マレイン酸、亜酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸等)とのエステル化により得られたグリコールを用いることができる。中でも、ポリカーボネート、脂肪族ポリエステル、ポリエチレンテレファタート含有ポリエステル、ビスフェノールA成分を有するものが好ましい。

【0056】ポリウレタンラテックスを形成するポリウレタンのイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、o-フェニレンジイソシアネート、メチル-2,5-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネートを挙げることができる。

【0057】以上の中で、ポリカーボネート系ポリウレタンとしては

【0058】

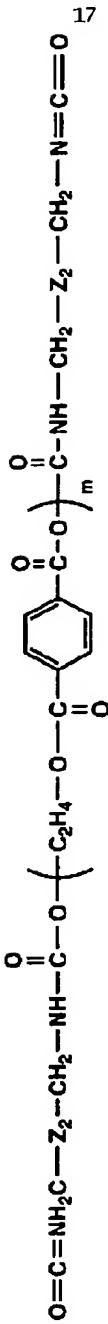
【化3】



40 【0059】で表される構造のものが好ましく（但し、nは200～400）、ポリエチレンテレファタート単位を有するポリエステル系ポリウレタンとしては

【0060】

【化4】



側に接する下引層（以下、下引第2層とも言う。）は、写真構成層との接着性に優れる親水性樹脂の層であることが好ましい。層を構成するバインダーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導体、カゼイン、寒天、アルギン酸ソーダ、澱粉、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性ポリマー類や、ポリスチレンスルホン酸ソーダ共重合体と疎水性ラテックスとの組み合わせ等が挙げられるが、ゼラチンが好ましい。

10 【0064】この下引第2層には、二酸化ケイ素、二酸化チタン等の無機微粒子やポリメタクリル酸メチル等の有機系マット剤（粒子サイズ1～ $10\mu\text{m}$ 程度）を含有せしめるのが好ましい。これ以外にも必要に応じて各種添加剤、例えば帯電防止剤、ハレーション防止剤、着色用染料、顔料、塗布助剤等を含有できる。

【0065】本発明は、特に銀画像の色調に有利であることから、レントゲン写真用感光材料に好ましく用いられるが、その場合、この下引第2層にクロスオーバーカットの機能を付与するために、クロスオーバーカット染料を固体分散染料の形で導入するのが望ましい。具体的な技術については本出願人による特願平6-196921号の段落【0013】～【0076】にて詳しく述べられている。

【0066】又、下引第2層には、非感光性の導電体や半導体微粒子を帯電防止剤として含有せしめるのが好ましい。ここに言う非感光性の導電体や半導体微粒子とは、粒子中に存在する陽イオン、陰イオン、電子、正孔等の電荷担体によって導電性を示すもので、有機材料、無機材料或いは両者の複合材料である。好ましくは電子伝導性を示す化合物で、有機材料ではポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン等の高分子微粒子を挙げることができ、無機材料では酸素不足酸化物、金属過剰酸化物、金属不足酸化物、酸素過剰酸化物等の不定比化合物を形成しやすい金属酸化物微粒子等が挙げられる。

又、電荷移動錯体又は有機-無機複合材料ではホスマゼン金属錯体等を挙げることができる。中でも金属酸化物微粒子が好ましい。尚、ここでは体積固有抵抗が $10^3\Omega\cdot\text{cm}$ 以下のものを導電体、 $10^1\Omega\cdot\text{cm}$ 以下のものを半導体とする。以下に、好ましい導電性微粒子の作成方法を示す。

40 【0067】《半導体微粒子溶液の調整》塩化第二錫水和物65gを水／エタノール混合溶液2000ccに溶解し均一溶液を得る。次いでこれを煮沸し共沈殿物を得る。生成した沈殿物をデカンテーションにより取り出し、蒸留水にて沈殿物を何度も水洗する。沈殿を洗浄した蒸留水中に硝酸銀を滴下して塩素イオンの反応がないことを確認した後、蒸留水1000cc添加し全量を2000ccとする。さらに30%アンモニア水を40cc加え、水浴中で加温し、コロイド状分散液を得る。

【0068】各下引層には硬膜剤を用いることが好ましい。具体的には、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒ

【0061】〔式中、Z₂はフェニレン又は-C₆H₄-であり、且は50～800の範囲の値である。〕で表される構造のものが好ましい。これらのをエマルジョン化することにより、ポリウレタンラテックスを作製することができる。得られるエマルジョンは、一般にカルボキシ基を0.2～0.4ミリモル/gの量で、及び／又は水酸基を0.1～0.3ミリモル/gの量で有する。

【0062】以上述べた中でも、支持体と接する下引第1層に用いて好ましいポリマーラテックスは、アクリル系、ポリエステル系及びウレタン系である。

【0063】下引層を2層以上とする場合、写真構成層

50

ド等のアルデヒド化合物、米国特許第2,732,303号、同3,288,775号、英国特許第974,723号、同1,167,207号等に記載の反応性ハロゲンを有する化合物、ジアセチル、シクロヘキサンジオン等のケトン化合物、ビス(2-クロロエチル)尿素、2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、ジビニルスルホン、5-アセチル-1,3-ジアクリロイルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第3,232,763号、同3,635,718号、英國特許第994,809号等に記載の反応性オレフィンを有する化合物、米国特許第3,539,644号、同3,642,486号、特公昭49-13568号、同53-47271号、同56-48860号、特開昭53-57257号、同61-128240号、同62-4275号、同63-53541号、同63-264572号等に記載のビニルスルホン化合物、N-ヒドロキシメチルフルタリイミド、米国特許第2,732,316号、同2,586,168号等に記載のN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号等に記載のイソシアネート化合物、米国特許第2,983,611号、同3,107,280号等に記載のアジリジン化合物、米国特許第2,725,294号、同2,725,295号等に記載の酸誘導体類、米国特許第3,100,704号等に記載のカルボジイミド系化合物、米国特許第3,091,537号等に記載のエポキシ系化合物、米国特許第3,321,313号、同3,543,292号等に記載のイソオキサゾール系化合物、ムコクロム酸等のハロゲノカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシオキサン、ジクロロジオキサン等のジオキサン誘導体、等の有機硬膜剤及びクロムミヨウバン、硫酸ジルコニウム、三塩化クロム等の無機硬膜剤が挙げられる。又、ゼラチンに対して比較的硬膜作用が速いものとして、特開昭50-38540号に記載のジヒドロキノリン骨格を有する化合物、特開昭51-59625号、同62-262854号、同62-264044号、同63-184741号に記載のN-カルバモイルビリジニウム塩類、特公昭55-38655号に記載のアシリイミダゾール類、特公昭53-22089号に記載のN-アシリオキシイミダゾール類、特公昭53-22089号に記載のN-アシリオキシイミノ基を分子内に2個以上有する化合物、特開昭52-93470号に記載のN-スルホニルオキシイミド基を有する化合物、特開昭58-113929号に記載の隣-ハロゲン結合を有する化合物、特開昭60-225148号、同61-240236号、同63-41580号に記載のクロロホルムアミジニウム化合物等を挙げる事ができる。硬膜剤の添加量は、下引加工液11当たり0.001~10gが好ましい。

【0069】下引加工液には、塗布性向上のために活性剤やメチルセルロース等のセルロース化合物を含有せしめるのが好ましい。

【0070】本発明に係る下引層の形成は、支持体の製造工程と切り離して行う場合、2軸延伸された支持体上に、下引第1層塗布液を塗布し、80~180°Cの熱風温度で乾燥し、その後下引第2層塗布液を塗布して同様に乾燥して行う。支持体の製膜工程で形成する場合、第1層塗布液をキャスティング終了後結晶配向が完了する前の支持体上に塗布し、乾燥して後、延伸及び熱固定を行

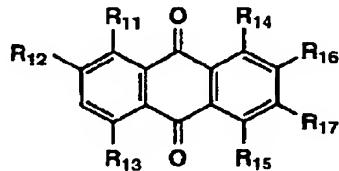
う。下引第2層塗布液の塗布は、熱固定に引き続いて行ってもよく、別途で行ってもよい。具体的には、2~5倍の倍率で継延伸した支持体に下引第1層塗布液を塗布して乾燥し、ステンターにて更に2~5倍の倍率で横延伸し、熱固定する。その上に下引第2層塗布液と塗布し乾燥して下引済み支持体を得ることができる。接着性という点からは後者の製膜工程中の下引層の形成が好ましい。

【0071】又、下引第1層表面に、特公昭45-5332号に記載の紫外線処理、特開昭48-56278号に記載の電子線衝撃処理、紫外線衝撃処理、火炎処理等を施して接着性を向上せしめてもよい。

【0072】本発明に係る支持体中には、下記一般式で表される青色染料を色調剤として含有することが好ましい。

【0073】

【化5】



【0074】〔式中、R₁₁~R₁₇は水素原子、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、-OM、-SO₃M（Mは水素原子、アルカリ金属原子又はアンモニウム基を表す。）、-COR₁₈（R₁₈は置換基を表す。）、置換又は未置換のアルキル基（メチル、エチル、n-プロピル、β-カルボキシエチル、γ-スルホプロピル、シクロヘキシル等の各基）、置換又は未置換のアミノ基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基等）、置換又は未置換の芳香族基を表す。〕

アミノ基の置換基としては、炭素原子数1~18のアルキル基（メチル、エチル、n-プロピル、オクチル、n-デシル等の各基）、アルケニル基（アリル基、ブチニル基、オクテニル基等）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基、シクロヘキシル基等）等の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基が挙げられ、これらの脂肪族基には、更に置換基として、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基等）、アリール基（フェニル基、トリル基等）、アリールオキシ基（フェノキシ基等）、アミノ基、ジアルキルアミノ基（ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等）、ペテロ環（N-モルホリノ基、N-ビペリジノ基等）、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基、カルボキシル基、スルホ基及びアルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等）等を有してもよく、芳香族基も、更に置換基として、アルキル基（メチル基、エチル基等）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基等）、水酸基、ハロゲン原子、アシリアミノ基（アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等）、

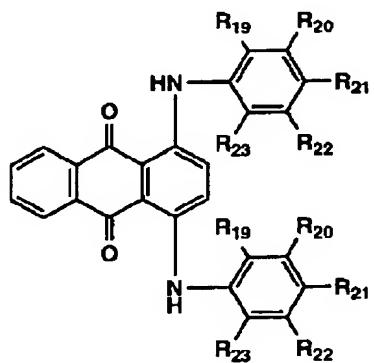
アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等）、スクシンイミド基、カルバモイル基（カルバモイル基、メチルカルバモイル基等）、ニトロ基等を有してもよい。

【0075】R₁₁で表される置換基としては、フェニル基、シクロヘキシル基、炭素原子数1～5のアルキル基等が挙げられる。

【0076】中でも次の一般式で表されるものが好ましい。

【0077】

【化6】

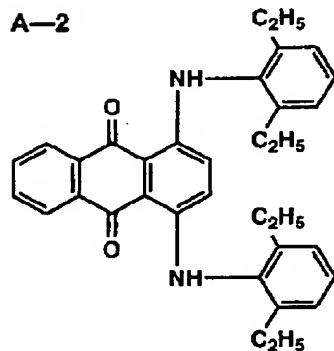
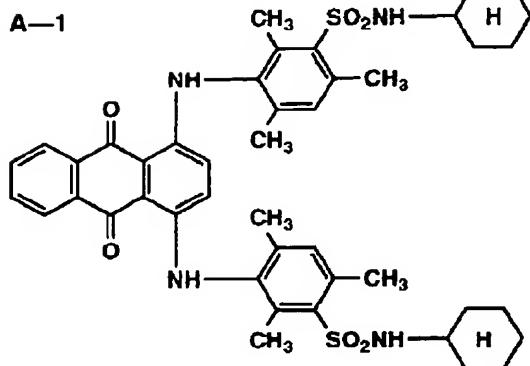


【0078】〔式中、R₁₁～R₂₃は水素原子、水酸基、メチル基、プロピル基、-SO₃M（Mはアルカリ金属原子を表す。）又は-SO₂-NH-を表す。〕

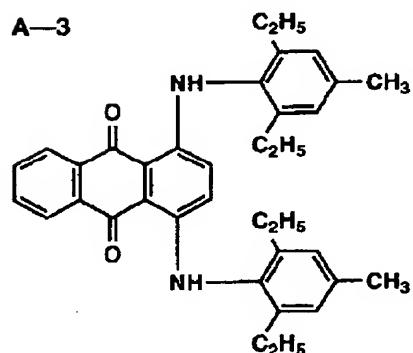
以下に上記一般式で表される具体的な色調剤の例を挙げるがこれに限定されない。

【0079】

【化7】



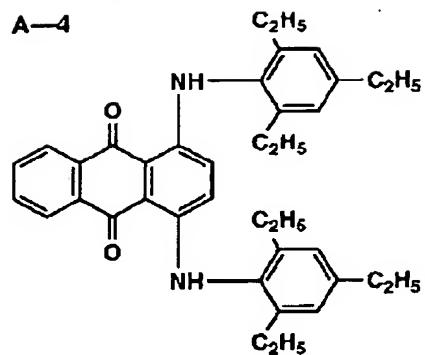
40 [0080]
【化8】



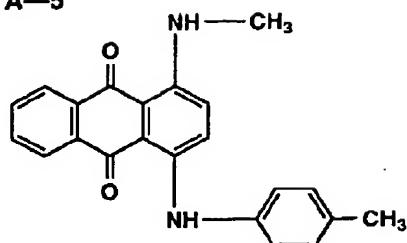
(13)

23

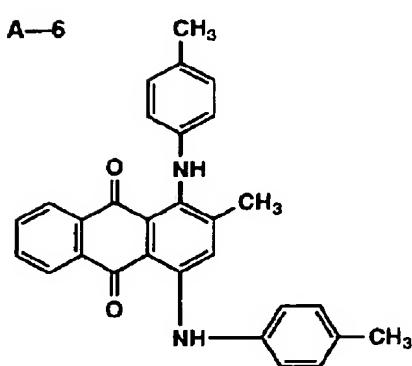
A-4



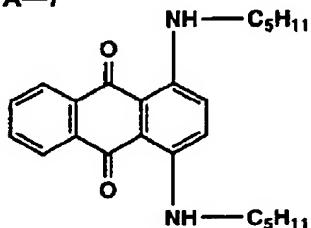
A-5



A-6



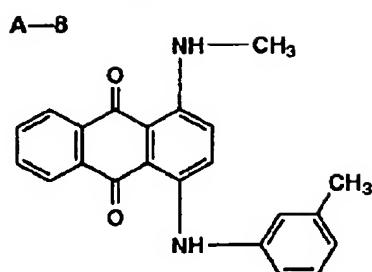
A-7



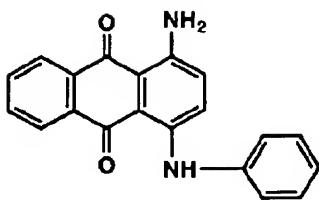
[0081]

[化9]

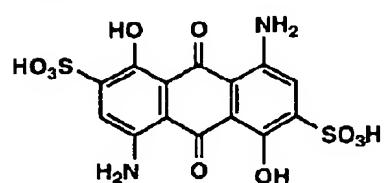
25



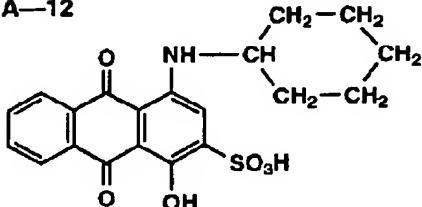
A-11



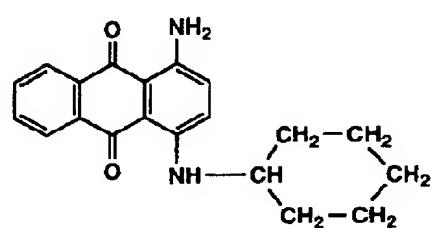
A-9



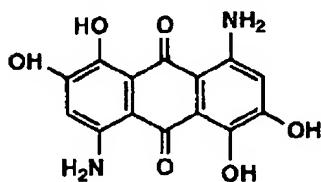
A-12



A-10



A-13



【0082】これらの染料は、例えばテラゾールブルー

等の商品名でサイド社から市販されており、容易に入手

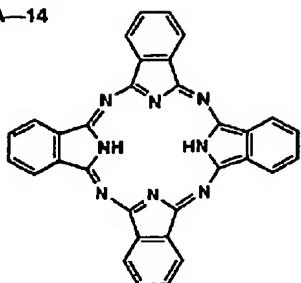
することができる。

【0083】その他、以下の青色染料も用いることがで

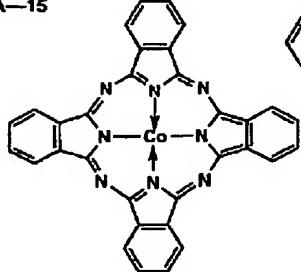
きる。

【0084】

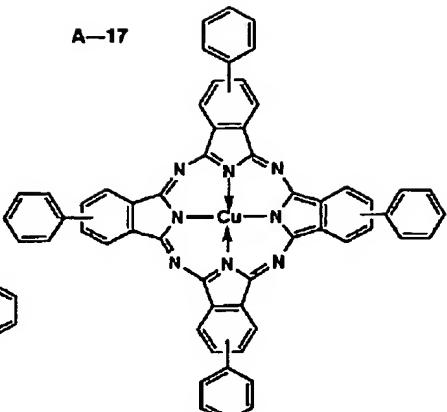
【化10】

27
A-14

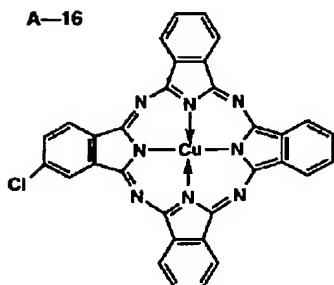
A-15



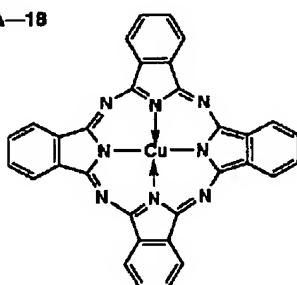
A-17



A-16



A-18



【0085】色調剤の添加時期としてはS P Sの重合時又は重合後のいずれでもよいが、好ましくは重合後である。その添加量としてはS P Sに対して20~500ppm程度、好ましくは50~500ppmである。添加方法は、チップ作成時の溶融状態のS P Sに練り込み、マスターチップとして、製膜時に着色していないチップと混合し所望の濃度に調整する。

【0086】本発明用いられるハロゲン化銀写真感光層のバインダーとしては親水性コロイドが好ましく、更にゼラチンが好ましい。本発明における全親水性コロイドの塗布量は、片面当たり $3.6\text{ g}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、更に好ましくは $2.8\text{ g}/\text{m}^2$ 以下である。

【0087】本発明用いられる感光性ハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀としては、塩臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀を用いることができるが、好ましくは沃臭化銀が用いられる。ここで沃化銀の含量は、好ましくは30モル%以下、特に10モル%以下であることが好ましい。沃臭化銀粒子中の沃素の分布は均一でもよく、又、内部と表面とで異なっていてもよい。

【0088】平均粒子サイズは $0.4\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、特に $0.5\sim 2.0\mu\text{m}$ が好ましい。粒子サイズ分布は狭くても広くてもよい。乳剤中のハロゲン化銀は、立方体、8面体、12面体、14面体、菱12面体のような規則的(regular)な結晶形を有するものでも、又、球状、板状、じゃがいも状などのような変則的(irregular)な結晶形を有するものでも、或いはこれらの結晶形の複合形を有するものでもよい。種々の結晶形の粒子の混合からなってもよい。5:1より大きい平均アスペクト比を有する平板粒子は、カバリングパワーがregular粒子に比較して大きく、塗布銀量を低減するには好ましい。

【0089】本発明においては、乳剤層に含まれる全ハロゲン化銀粒子の投影面積の総和の50%以上が5:1より大きい平均アスペクト比を有する平板粒子であることが好ましく、更に70~100wt%であることが望ましい。(詳しくは、リサーチ・ディスクロージャ(Research Disclosure、以下R Dと称す)225巻、22534、20~58頁、Jan.1983、特開昭58-127921号、同58-113926号に記

載)。

【0090】本発明において、ハロゲン化銀乳剤は2種類以上の乳剤を混合して用いてもよく、混合する乳剤の粒子サイズ、ハロゲン組成、感度等が異なっていてもよい。感光性乳剤に、実質的に非感光性の乳剤(表面あるいは内部がかぶついていても、いなくてもよい)を混合して用いてもよいし、別の層に分けてもよい(詳しくは、米国特許2,996,382号、同3,397,987号等に記載)。例えば、球状又はじゃがいも状の感光性乳剤と、粒子径が粒子厚みの5倍以上の平板粒子からなる感光性乳剤とを同一層又は特開昭58-127921号に記載の如く異なった層に用いてもよい。異なった層に用いる時、平板粒子からなる感光性乳剤は支持体に近い側にあっても、逆に遠い側にあってもよい。

【0091】本発明に用いられる写真乳剤の調製には、特開平6-77589号の段落0075~0076に記載の方法を適用できる。

【0092】ハロゲン化銀乳剤は化学増感されてもされなくてよい。化学増感の方法としては特開平6-27589号の段落0077に記載の方法を用いることができる。又、増感色素によって比較的長波長の青色光、緑色光、赤色光もしくは赤外光に分光増感されてもよい。増感色素としては特開平6-27589号の段落0079に記載のものを使用できる。

【0093】ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは現像処理中のカブリを防止し、又は写真性能を安定化させる目的で、特開平6-27589号の段落0078に記載の種々の化合物を含有させることができる。

【0094】感光材料の写真乳剤層又は他の親水性コロイド層には、塗布助剤、帯電防止、滑り性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良(例えば現像促進、硬調化、増感)等、種々の目的で特開平6-27589号の段落0080~0081に記載の界面活性剤を含んでもよい。

【0095】本発明においては、マット剤としてポリメチルメタクリレートのホモポリマー又はメチルメタクリレートとメタクリル酸とのコポリマー、澱粉などの有機化合物、シリカ、二酸化チタン等の無機化合物の微粒子を用いることができる。粒子サイズとしては1.0~10μm、特に2~5μmであることが好ましい。

【0096】感光材料の表面層には、滑り剤として米国特許3,489,576号、同4,047,958号等に記載のシリコーン化合物、特公昭56-23139号に記載のコロイダルシリカの他にパラフィンワックス、高級脂肪酸エステル、澱粉誘導体等を用いることができる。

【0097】感光材料の親水性コロイド層には、トリメチロールプロパン、ベンタンジオール、ブタンジオール、エチレングリコール、グリセリン等のポリオール類を可塑剤として用いることができる。更に、耐圧力性改良の目的でポリマーラテックスを含有させることが好ま

しい。ポリマーとしては、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルのホモポリマー又はメタクリル酸とのコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、活性メチレン基含有モノマーからなるホモポリマー又はコポリマー等が好ましく用いられる。

【0098】感光材料の写真乳剤層及び非感光性の親水性コロイド層には、先に記載の無機又は有機の硬膜剤を含有させててもよい。特に本発明の感光材料がXレイ感材として用いられる場合、親水性コロイド層は、これらの硬膜剤により水中での膨潤率が300%以下、特に250%以下になるように硬膜されていることが望ましい。

【0099】結合剤又は保護コロイドとしてはゼラチンを用いるのが有利であるが、特開平6-27589号の段落0086、8~15行目に記載の親水性コロイドも用いることができる。これらの中でも、ゼラチンと共にデキストラン及びポリアクリルアミドを併用することが好ましい。

【0100】本発明は好ましくは黑白画像形成用であり、かつ塗布量が5g/m²以下、より好ましくは1~3g/m²の感光材料である。

20 【0101】本発明の感光材料の処理には、例えばR D176卷、28~30頁(R D17643)に記載されるような、黑白写真処理の公知の方法及び公知の処理液の何れをも適用できる。

【0102】処理温度は普通18~50°Cの間に選ばれるが、18°Cより低い温度又は50°Cを超える温度でもよい。本発明では20~40°Cにおける自動現像機による処理が好ましい。この場合の処理時間(感光材料の投入から乾燥して出て来る迄の時間)は10秒~3分30秒が好ましく、15~60秒が更に好ましく、特に好ましくは15~45秒である。

【0103】黑白写真処理に用いる現像液には公知の現像主葉を含むことができる。具体的にはジヒドロキシベンゼン類(例えばハイドロキノン)、3-ピラゾリドン類(例えば1-フェニル-3-ピラゾリドン)、アミノフェノール類(例えばN-メチル-p-アミノフェノール)等を単独もしくは組み合わせて用いる。

【0104】現像液には、一般にその他の公知の保恒剤、アルカリ剤、pH緩衝剤、カブリ防止剤などを含み、更に必要に応じて溶媒助剤、色調剤、現像促進剤

40 (例えば4級塩、ヒドラシン、ベンジルアルコール等)、現像抑制剤(例えば沃化物、臭化物、メルカブト化合物、トリアゾール類等)、界面活性剤、消泡剤、硬水軟化剤、硬膜剤(例えばグルタルアルデヒド)、粘性付与剤などを含んでもよい。

【0105】現像処理の特殊な形式として、現像主葉を感光材料中、例えば乳剤層中に含み、感光材料をアルカリ溶液中で処理して現像を行わせる方法を用いてよい。現像主葉の内、疎水性のものは、R D169号(R D16928)、米国特許2,739,890号、英国特許813,253号又は西独特許1,547,763号などに記載の種々の方法で乳剤層

50

中に含ませることができる。このような現像処理は、チオシアノ酸塩による銀安定化処理と組み合わせてもよい。

【0106】定着剤としては一般に用いられる組成のもの（例えばチオ硫酸塩の如き有機硫黄化合物）でよく、定着液には硬膜剤として水酸化アルミニウム塩を含んでよい。

【0107】

【実施例】以下、本発明を実施例にて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

*10

1,1-ジメチロール-1-ブロム-1-ニトロメタン	70mg
t-ブチルカテコール	400mg
ポリビニルピロリドン(分子量 10,000)	1.0mg
ステレン-無水マレイン酸共重合体	2.5g
ニトロフェニル-トリフェニルホスホニウムクロリド	50mg
2-アニリノ-4,6-ジメルカブト-s-トリアジン	40mg
1,3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム	4g
2-メルカブトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム	1.5mg
C ₆ H ₅ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ N(CH ₃) ₂ COOH ₂	1g
1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール	15mg

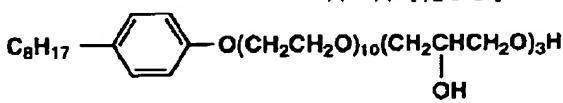
(保護層塗布液) 保護層液に用いた添加剤を塗布液1リットル当たりの量で示す。

※

石灰処理イナートゼラチン	68g
酸処理ゼラチン	2g
ソジウム-i-アミル-デシルスルホサクシネット	0.3g
ポリメチルメタクリレート(面積平均粒径3.5μmのマット剤)	1.1g
二酸化珪素(面積平均粒径1.2μmのマット剤)	0.5g
CH ₃ =CHSO ₂ CH ₂ OCH ₂ SO ₂ CH=CH ₂	500mg
C ₆ F ₅ SO ₃ K	20mg
C ₆ H ₅ CONH(CH ₂ CH ₂ O) ₂ H	2.0g
C ₆ F ₅ SO ₃ N(C ₆ H ₅)(CH ₂ CH ₂ O) ₂ H	100mg

【0112】

★ ★ 【化11】



200mg

【0113】《支持体用シートの作成》シンジオタクティシティがペントッド連鎖で98.7、数平均分子量が45万($M_w/M_n = 2.15$ 、標準ポリスチレン換算)のシンジオタクチックポリスチレン(以下、SPSと略す。)を用いた。

【0114】(マスターチップの作成) SPSの粉体10重量部に、例示の色調剤A-1を0.3重量部添加して混合し、300°Cで溶融してマスターチップを作成した。一方、同様にしてSPSの粉体のみからもSPSチップを作成した。

【0115】(SPSシートの作成) マスターチップとSPSチップを1:9の割合で混合して、よく攪拌しペレット混合物として、310°Cで溶融した。この溶融物をパイプを通じて押し出しダイに供給し、ダイスリットより

40 【0116】実施例1

SPS未延伸シートを110°Cで予熱した後に縦方向に3.3倍に延伸し、さらにステンター内で110°Cに予熱して、20°Cで横方向に3.3倍延伸した。次に3%横方向に緩和させながら230°Cで熱固定した後に、170°Cで約5分間ヒートリラックスさせてから、80°Cで約10分間熱処理した。

【0117】上記支持体の両面に、コロナ放電処理を施した後に、下記の支持体第1層用組成物を、乾燥膜厚が0.2μmとなるように両面に塗布し、160°Cで2分間乾燥した。

【0118】

(下引第1層用組成物)

スチレン-ブタジエンラテックス 10重量部

〔固形分50%；ブタジエン/スチレン/アクリル酸=40/58/2〕

ナトリウム2,4ジクロロ-6ヒドロキシ-S-トリアジン水溶液 1.6重量部

〔固形分10%〕

過酸化水素水〔30%水溶液〕 表に記載の量

純水で100重量部に仕上げる。

【0119】下記の下引第2層用組成物A、Bを下引第1層を形成した支持体の片方づつゼラチン量が $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ となるように両面同時に塗布して、更に前述のハロゲン化銀乳剤

(下引第2層用組成物A)

層用塗布液及び保護層用塗布液を、片面当たりの銀量が*

ゼラチン水溶液〔固形分10%〕 15重量部

シリカ系マット剤水分散液〔平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 、固形分1%〕 10重量部

半導体微粒子溶液〔前述〕 15重量部

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム〔固形分2%〕 2重量部

ムコクロム酸水溶液〔固形分2%〕 5重量部

純水で100重量部に仕上げる。

※ ※ 【0120】

(下引第2層用組成物B)

ゼラチン水溶液〔固形分10%〕 15重量部

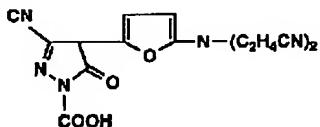
シリカ系マット剤水分散液〔平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 、固形分1%〕 10重量部

下記構造の染料の固体分散物 6重量部

〔ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.7%分散液、染料分8%〕

【0121】

【化12】



★30

ムコクロム酸水溶液〔固形分2%〕

5重量部

得られた各試料について、感光材料の接着性及び画像の銀色調を後述の方法で評価した。

【0123】又、下引第1層用組成物（ポリマーラテックス系）と第2層用組成物からなる2層下引に代えて先☆
(公知例の下引)

ゼラチン水溶液〔固形分5%〕 9重量部

ホルマリン水溶液〔4重量%〕 1重量部

純水 90重量部

からなる組成物を乾燥膜厚が $0.7\ \mu\text{m}$ となるように塗布し、 100°C で3分間乾燥した。

40 C：剥離面積は20%以上、50%未満

D：剥離面積は50%以上、100%未満

E：完全に剥離する

尚、評価B以上で実用上の接着力を有する。

【0125】《感光材料の接着性》試料の現像処理前の乾燥状態における膜付きを以下の評価方法で評価した。

【0126】現像処理前の試料を、 23°C 、80%RHにて24時間放置した後、カミソリで 45° の角度で表面から支持体にまで達する傷を付け、セロテープを圧着し、急激に引き剥がし、乳剝層の剥離面積で5段階評価した。

【0127】評価基準

A：接着力が非常に強く、剥離面積は5%未満

B：接着力が強く、剥離面積は5%以上、20%未満

☆述の特開平3-131843号にてSPSに施されている下記の下引層を設けた場合についても評価した。

【0124】

D : 剥離面積は50%以上、100%未満
E : 完全に剥離する

【0128】《現像処理後の銀色調》 $30\text{cm}^2 \times 30\text{cm}^2$ に裁断した試料を、現像後の透過濃度が1.0になるように露光して、コニカ(株)製自動現像機SR-502にて、現像液XD-SR(コニカ(株)製)、定着液XF-SR(同)を用いて 32°C でDry to dryで45秒の処理を行った。得られた現像済み試料を 50°C 、80%RHにて7日間放置した後、

50 シャーカステン上で、透過光による銀色調を目視で官能

評価した。

【0129】評価基準

A : 黒色

B : やや赤みを帯びた黒色

C : 赤みを帯びた黒色

* D : やや黄赤みを帯びた黒色

E : 黄赤みを帯びた黒色

結果を表1に示す。

【0130】

* 【表1】

試料	下引第1層組成物中の H ₂ O ₂ の含有量(重量部)	接着性	銀色調	備考
1-1	1	A～B	A	ラテックス系下引
1-2	5	A	A	"
1-3	15	A	A	"
1-4	0	C	B	"
1-5	0	E	C	公知例の下引

【0131】実施例2

S P S未延伸シートを105°Cに予熱し、110°Cで縦方向に3.3倍に延伸した後に、両面にコロナ放電処理を施した。次いでフィルム上に表2に記載の下引第1層用組成物をワイヤーバーコーターにて仕上がりの膜厚が0.15μmになるように両面に塗布して、110°Cで予熱しながら乾

※ 煙を行い、115°Cで横方向に3.3倍に延伸した。更に3%横方向に緩和させながら230°Cで熱固定し、170°Cで約5分間ヒートリラックスさせ、更に80°Cで約10分間熱処理し、二軸延伸済フィルムを得た。

【0132】

(下引第1層用組成物1)

水分散性ポリエステル 18.1重量部

〔イーストマンコダック社製：WDサイズ、固形分30%〕

エボキシ化合物 0.9重量部

〔ナガセ化成(株)製：デナコールEX-614B〕

純水 76.0重量部

過酸化水素水〔重量30%〕 5.0重量部

(下引第1層用組成物2)

ポリウレタンラテックス 18.1重量部

〔ポリエチレンテレフタレート系ポリオール、固形分30%〕

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンカリウム 10.9重量部

〔固形分1.6%〕

純水 66.0重量部

過酸化水素水〔重量30%〕 5.0重量部

(下引第1層用組成物3)

ポリアクリレートラテックス 18.1重量部

〔固形分30%；スチレン/メタクリル酸グリシジル/アクリル酸ブチル

=20/30/50〕

ヘキサメチレン-1,6-ジエチレンイミド〔固形分2%〕 5.9重量部

純水 81.0重量部

過酸化水素水〔重量30%〕 5.0重量部

(下引第1層用組成物4)

スチレン-ブタジエン-アクリル酸ラテックス 18.1重量部

〔固形分30%；スチレン/ブタジエン/アクリル酸=58:40:2〕

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンカリウム 10.9重量部

〔固形分1.6%〕

純水 66.0重量部

過酸化水素水〔重量30%〕 5.0重量部

上記の下引第2層用組成物A、Bを下引第1層を形成した支持体の片方づつゼラチン量が0.1mg/m²となるよう塗布して、以下同様にして試料2-1～2-4を作製

し、実施例1と同様にして接着性と銀色調を評価するとともに、下記の如くして支持体の回収再利用性の評価を行った。

【0133】《回収再利用性》各試料のそれぞれを幅1cmの短冊状に裁断した後、90°Cの1.5%水酸化ナトリウム水溶液中で3分間攪拌し、溶液をデカンテーションで取り除いた。残った短冊状の支持体を、純水中で洗浄し乾燥した。これを液体窒素に浸漬して固化し、粉碎機で粉碎してフレーク状の樹脂を得た。更にこの樹脂を300°Cで溶融し、約30°Cの冷却ドラム上にTダイから静電印加しながらフィルム状に押し出して未延伸フィルム（厚さ1.575μm）を得た。これを110°Cに予熱し、縦方向に3倍で延伸後、120°Cで横方向に3倍延伸し、220°Cで熱処理をして二軸延伸済みの回収フィルムを得た。

* 【0134】各試料によるフィルムを目視にて官能評価した。

【0135】評価基準

- A：青色
- B：わずかに黄みを帯びた青色
- C：やや黄みを帯びた青色
- D：黄みが気になる青色
- E：黄色みがかった青色

結果を表2に示す。

10 【0136】

* 【表2】

試料	下引第1層組成物	接着性	銀色調	回収再利用性
2-1	1	A	A	A
2-2	2	A	A	A~B
2-3	3	A	A	A~B
2-4	4	A	A	B~C

【0137】

※回収再利用が可能で、且つ得られる銀画像の色調の良好

【発明の効果】本発明により、SPSフィルムを支持体 20 な写真感光材料を得ることができる。

として採用して写真構成層との接着性に優れ、支持体の※

フロントページの続き

(51) Int.Cl.*

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 03 C 1/93